

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-39506

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)5月1日

J1033 U.S. PTO
09/781953
02/14/01

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 J 9/36 | C F F | 7310-4F | | |
| C 0 8 F 299/06 | M R W | | | |

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-244340

(22) 出願日 昭和63年(1988)9月30日

(65) 公開番号 特開平2-92912

(43) 公開日 平成2年(1990)4月3日

(71) 出願人 999999999

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

(72) 発明者 林 俊一

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(72) 発明者 藤村 浩史

愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地

三菱重工業株式会社名古屋研究所内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外3名)

審査官 井出 隆一

(56) 参考文献 特開 昭60-36538 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 形状記憶ポリマー発泡体

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝2.00～1.10：1.00：1.00～0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には [NCO] と [OH] をほぼ等量含有し、-50～60℃の範囲のガラス転移点及び3～50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを採ることのできる形状記憶ポリマー発泡体。

【発明の詳細な説明】

2

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶性を有するポリマー発泡体に関する。

(従来の技術)

従来、内部に気泡構造組織を有するポリウレタンフォームに代表されるポリマー発泡体は、弾力性、断熱性等のフォーム特有の性質を利用したいろいろの製品が市販されている。これらのフォームは現場施工の場合を除いて、予め、一定の形状に成形されたフォームを、そのままの形状で使用に供されてきた。

一方、通常のポリマー成形体の中には、成形形状と変形状とを温度操作で使い分ける形状記憶ポリマー成形体が提案されている。

形状記憶ポリマー成形体は、ポリマーのガラス転移点上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持

した状態でガラス転移点以下まで冷却することにより、変形状を固定し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復するもので、温度操作により変形状と成形形状を使い分けることができるものである。

(発明が解決しようとする課題)

ところで、ポリマー発泡体は、内部に大量の気泡を有するために、重量に対して体積が極めて大きく、例えば、工場で発泡体を製造して使用現場に搬送する場合には、その大きな体積が搬送の支障となる。このような場合には、搬送時には小さな体積となり、使用時には所定の大きさの本来の発泡体を得ることができれば極めて有効である。

しかし、このような変形状と成形形状をその用途に応じて使い分けることができる形状記憶ポリマー発泡体は、未だ、提案されていない。

本発明は、かかる形状記憶性を備えたポリマー発泡体を提案しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で、ジイソシアネート：ポリオール：鎖延長剤＝2.00～1.10：1.00：1.00～0.10で配合し、発泡剤を添加してプレポリマー法により合成したポリウレタン発泡体であって、ポリマーの末端には[NCO]と[OH]をほぼ等量含有し、 $-50\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移点及び3～50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリウレタン発泡体を、ポリマーのガラス転移点を越える温度で圧縮変形した後、ガラス転移点以下の温度で固定して得る変形状と、再びガラス転移点を越える温度に昇温して当初の形状に復帰させる成形形状とを採ることのできる形状記憶ポリマー発泡体である。

(作用)

本発明の形状記憶ポリマー発泡体は、従来の発泡成形体の形状の外に、圧縮変形固定した第2の形状をとることができる。特に、開放気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、内部気泡を排出して比較的小さな力で大きな変形をもたらすことができる。また、独立気泡構造組織を有するポリマー発泡体においては、気泡内の気体を圧縮して変形固定すれば、形状回復時に気体が膨張するために回復速度を飛躍的に速めることが可能となる。そして、この2つの形状において、弾性率を初めとする種々の物性を選択することができる。

このように、2つの形状及びその形状における物性を使い分けることにより、形状記憶ポリマー発泡体を種々の用途に適用することができる。特に、ポリマーのガラス転移点を室温付近に設定した発泡体については、身近な加熱手段、例えば、ドライヤー等を用いて、使用者の好みの形状に随時簡単に変形固定することができる。

このポリマーは、末端には余剰の[NCO]を実質的に含

有しないので、剛直な架橋を形成するアロファネート結合を抑えることができ、加工性の自由度を有する可塑性鎖状ポリマーを得ることができる。また、過度の結晶化度を付与することにより、この鎖状ポリマーに対して必要とされる弾性率を付与することができる。

本発明のポリマーの結晶化度は3～50重量%の範囲にある。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなって、ガラス転移点前後 $\pm 10^\circ\text{C}$ の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で $\text{OCN}-\text{R}-\text{NCO}$ と表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例としては、一般式で $\text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$ と表記することができ、R'にはベンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに対して2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタングリコールアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式で $\text{HO}-\text{R}''-\text{OH}$ で表記することができ、R''には(CH_2) $_n$ 基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタングリコール、ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン、ビスフェノール-A+エチレンオキサイド、ビスフェノール-A+プロピレンオキサイド等を挙げることができる。

これらの原料から合成したポリウレタンエラストマー

は、一般式で次のように表記することができる。

$$\text{HOR}''\text{OCNH}(\text{RNHCOOR}'\text{OCNH})_n\text{RNHCOOR}''\text{OCNH}-$$

$$(\text{RNHCOOROCONH})_m\text{RNHCOOR}''\text{OH}$$

$$m=1\sim 16, n=0\sim 16。$$

これらのポリウレタンの製造例を以下に示す。イソシアネート成分とポリオール成分を第1表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、鎖延長剤を第1表の配合で添加し、 120°C で10時間加熱することによりキュアリングを施し、弾性記憶ポリウレタンを得た。このポリウレタンの基本的物性は第1表の通りである。表中のTgはガラス転移点($^\circ\text{C}$)であり、垂動走

査形熱量計により求めた。 E/E' は (ガラス転移点より 10°C 低い温度における引張弾性率) / (ガラス転移点より 10°C 高い温度における引張弾性率) を示す。また、結晶化度 (重量%) は、X線回折法により測定した。発泡方法は、従来のプレポリマーを経て発泡させるコンベンショナル法、フロス法等を用いることができる。発泡剤は、化学的な分解によってガスを発生する分解形発泡剤と、化学的变化なしに揮発する蒸発形発泡剤とがあり、いずれも使用することができる。分解形発泡剤としては、重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、アジド化合物、ほう水素化ナトリウム、水と反応して水素を発生する軽金属等の無機系発泡剤、及び、トリクロロモノフロロメタン、トリクロロトリフロロエタン、塩化メチレン、アゾジカルボンアミド、アゾビスホルムアミド、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン等の有機系発泡剤を挙げることができる。また、蒸発形発泡剤としては、圧縮窒素ガス、トリクロロモノフルオロメタン等を挙げることができる。

(実施例)

イソシアネート成分とポリオール成分を下表に記載のよ

うに配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、次いで、鎖延長剤及び発泡剤を下表を配合で添加し、加熱することによりキュアリングを施し、形状記憶ポリウレタンフォームを得た。発泡剤はトリクロロモノフロロメタン (沸点 23.8°C) をポリウレタン100部に対して20部配合した。

このポリウレタンフォームは、20倍に膨張しており、基本的物性は下表の通りである。表中の T_g は、ガラス転移点 ($^{\circ}\text{C}$) を示す。また、結晶化度 (重量%) は、X線回折法により測定した。

次に、内径15cmの狭部と外径10cmの配管の間に下表の例38のポリウレタンフォームの断熱材を施工する実験を行った。配管の外径より若干小さな内径9.5cmで、厚さ4cmの円筒状のポリウレタンフォームを用意し、その中に配管を挿入してから、ポリウレタンフォームを約 50°C に加熱して外部から圧力を加え、断熱材の直径を12cmに保ちながら、室温まで冷却してそのまま固定した。この配管を狭部に挿入し、配管内部に約 50°C の加熱ガスを送って、断熱材を元の形状に復帰させた。この結果、ポリウレタンフォームの弾力性により、断熱材は狭部と完全に密着し、配管を狭部内に保持することができた。

第 1 表

| | | | 分子量 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------|------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 原料およびモル配合比 | ジイソシアネート | 2,4-トルエンジイソシアネート | 174 | 1.5 | | | 1.5 | | | | | | |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート | 250 | | | | | 1.5 | | | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性) | 290 | | | | | | 1.5 | | | | |
| | | 同上 | 303 | | 1.5 | 1.5 | | | | | | | |
| | | ヘキサメチレンジイソシアネート | 168 | | | | | | | 1.5 | | | |
| | ポリオール | ポリプロピレングリコール | 400 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 700 | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | | 同上 | 1000 | | 0.88 | | | | | | | | |
| | | 1,4-ブタングリコールアジベート | 600 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 2000 | | | | | | | | | | |
| | | ポリテトラメチレングリコール | 650 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 850 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | ポリエチレングリコール | 600 | | | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 800 | 1.0 | | | | | | | | | |
| | 鎖延長剤 | エチレングリコール | 62 | | | | | | | | 0.51 | | |
| | | 1,4-ブタングリコール | 90 | 0.51 | | | | | | | | 0.51 | |
| | | ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン | 198 | | | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+エチレンオキシド | 327 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 360 | | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.51 | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 360 | | | | | | | | | | 0.51 |
| 物性測定値 | Tg (°C) | | | 24 | -10 | 15 | -11 | 14 | 16 | -45 | 9 | 6 | 12 |
| | E/E' | | | 170 | 73 | 69 | 23 | 129 | 133 | 20 | 117 | 128 | 97 |
| | 結晶化度 (wt%) | | | | 20 | 20 | 30 | | | 25 | | | |

| | | | 分子量 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
|------------|------------|---------------------------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| 原料およびモル配合比 | ジイソシアネート | 2,4-トルエンジイソシアネート | 174 | | | | | | | | | | |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート | 250 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.2 | 1.8 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.35 |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性) | 290 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 303 | | | | | | | | | | |
| | | ヘキサメチレンジイソシアネート | 168 | | | | | | | | | | |
| | ポリオール | ポリプロピレングリコール | 400 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 700 | 1.0 | 1.0 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | 1.0 | | | |
| | | 1,4-ブタングリコールアジベート | 600 | | | | | | | | 1.0 | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | 1.0 | |
| | | 同上 | 2000 | | | | | | | | | | 1.0 |
| | | ポリテトラメチレングリコール | 650 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 850 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | ポリエチレングリコール | 600 | | | 1.0 | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 800 | | | | | | | | | | |
| | 鎖延長剤 | エチレングリコール | 62 | | | | | | | | | | |
| | | 1,4-ブタングリコール | 90 | | | | | | | | | | |
| | | ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン | 198 | | 0.51 | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+エチレンオキシド | 327 | 0.51 | | | 0.21 | 0.81 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.36 |
| | | 同上 | 360 | | | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 360 | | | | | | | | | | |
| 物性測定値 | Tg (°C) | | | 16 | -7 | -6 | -4 | 25 | 5 | -22 | 10 | -18 | -45 |
| | E/E' | | | 111 | 49 | 12 | 105 | 53 | 37 | 81 | 100 | 29 | 30 |
| | 結晶化度 (wt%) | | | | 20 | 30 | | 20 | 25 | | | 25 | 25 |

| | | | 分子量 | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 |
|------------|------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 原料およびモル配合比 | ジイソシアネート | 2,4-トルエンジイソシアネート | 174 | | | | | | | 1.5 | 1.4 | 1.3 | 1.2 |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート | 250 | 1.35 | 1.35 | 1.35 | 1.5 | 1.5 | 1.35 | | | | |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性) | 290 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 303 | | | | | | | | | | |
| | | ヘキサメチレンジイソシアネート | 168 | | | | | | | | | | |
| | ポリオール | ポリプロピレングリコール | 400 | | | | | | 1.0 | | | | |
| | | 同上 | 700 | | | | 1.0 | 1.0 | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | 1,4-ブタングリコールアジベート | 600 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 2000 | | | | | | | | | | |
| | | ポリテトラメチレングリコール | 650 | 1.0 | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 850 | | 1.0 | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | 1.0 | | | | | | | |
| | | ポリエチレングリコール | 600 | | | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 800 | | | | | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 鎖延長剤 | エチレングリコール | 62 | | | | | | | | | | |
| | | 1,4-ブタングリコール | 90 | | | | | | | | | | |
| | | ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン | 198 | | | | | | | 0.51 | 0.41 | 0.31 | 0.21 |
| | | ビスフェノール-A+エチレンオキシド | 327 | 0.36 | 0.36 | 0.36 | 0.43 | 0.35 | 0.36 | | | | |
| | | 同上 | 360 | | | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 360 | | | | | | | | | | |
| 物性測定値 | Tg (°C) | | | -18 | -30 | -38 | 5 | 8 | 23 | 26 | 21 | 19 | 19 |
| | E/E' | | | 33 | 18 | 40 | 33 | 100 | 126 | 140 | 125 | 108 | 101 |
| | 結晶化度 (wt%) | | | 25 | 25 | | 25 | 15 | 15 | 10 | 15 | 15 | 15 |

| | | | 分子量 | 31 | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 | 40 |
|------------|------------|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 原料およびモル配合比 | ジイソシアネート | 2,4-トルエンジイソシアネート | 174 | | | 1.5 | | | | | | | |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート | 250 | 1.59 | 1.68 | | 1.3 | 1.7 | 1.59 | 1.68 | 1.5 | 1.5 | 1.81 |
| | | 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(カルボイミド変性) | 290 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 303 | | | | | | | | | | |
| | | ヘキサメチレンジイソシアネート | 168 | | | | | | | | | | |
| | ポリオール | ポリプロピレングリコール | 400 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 700 | 1.0 | 1.0 | | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | 1,4-ブタングリコールアジベート | 600 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 2000 | | | | | | | | | | |
| | | ポリテトラメチレングリコール | 650 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 850 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 1000 | | | | | | | | | | |
| | | ポリエチレングリコール | 600 | | | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 800 | | | 1.0 | | | | | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 鎖延長剤 | エチレングリコール | 62 | | | | 0.31 | 0.71 | 0.51 | 0.51 | | | |
| | | 1,4-ブタングリコール | 90 | | | | | | | | 0.51 | | |
| | | ビス(2-ハイドロキシエチル)ハイドロキノン | 198 | | | 0.51 | | | | | | 0.51 | 0.81 |
| | | ビスフェノール-A+エチレンオキシド | 327 | | | | | | | | | | |
| | | 同上 | 360 | 0.51 | 0.51 | | | | | | | | |
| | | ビスフェノール-A+プロピレンオキシド | 360 | | | | | | | | | | |
| 物性測定値 | Tg (°C) | | | 10 | 11 | 22 | 2 | 15 | 11 | 12 | 35 | 40 | 48 |
| | E/E' | | | 126 | 126 | 107 | 83 | 122 | 100 | 135 | 124 | 138 | 152 |
| | 結晶化度 (wt%) | | | 15 | 20 | 15 | 20 | 15 | 15 | 10 | 10 | 5 | 5 |

(発明の効果)

本発明は、上記の構成を採用することにより、成形形状の外に、所定の変形形状を採ることができ、簡単な加熱操作により、成形形状に復帰させることができる。特に、形状記憶ポリマー発泡体の開放気泡を内包させるときには、小さな圧力で大きな変形をもたらすことができ

るので、大きな変形量とその間の物性の変化を活用して幅広く利用することができる。また、独立気泡を内包させた形状記憶ポリマー発泡体は、変形時に気泡内のガスを圧縮して固定することにより、形状回復速度を高めることができ、優れた回復動作性を活用することもできる。